

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001 年 4 月 19 日 (19.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/27204 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 81/02, 23/00, B32B 27/32, 27/00, C08J 5/00
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松岡 英夫 (MATSUOKA, Hideo) [JP/JP]; 〒491-0835 愛知県一宮市あずら2丁目7番6号 Aichi (JP). 濱口美都繁 (HAMAGUCHI, Mitsushige) [JP/JP]; 〒457-0007 愛知県名古屋南区上2丁目5番1-102 Aichi (JP). 小林和彦 (KOBAYASHI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒479-0848 愛知県常滑市港町3-28-24 Aichi (JP). 藤堂 昭 (TODO, Akira) [JP/JP]; 〒740-0021 山口県岩国市室の木町1番2号 Yamaguchi (JP). 神田 拓 (KODA, Taku) [JP/JP]; 〒740-0001 山口県玖珂郡和木町和木2丁目4番9号 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06984
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 6 日 (06.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/290346
1999 年 10 月 12 日 (12.10.1999) JP
特願平 11/358848
1999 年 12 月 17 日 (17.12.1999) JP
特願平 2000-39191
2000 年 2 月 17 日 (17.02.2000) JP
- (74) 代理人: 岩見知典 (TWAMI, Tomonori); 〒279-8555 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株式会社 知的財産部内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo (JP). 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞ヶ関3丁目2番5号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: RESIN STRUCTURE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 樹脂構造体およびその用途

(57) Abstract: A thermoplastic resin structure characterized in that it comprises a resin composition consisting substantially of 5 to 80 vol.% polyolefin resin (a) and 95 to 20 vol.% polyphenylene sulfide resin (b) and, when examined with an electron microscope, shows separated resin phases in which the polyphenylene sulfide resin (b) constitutes a matrix phase (continuous phase) and the polyolefin resin (a) constitutes a dispersed phase. This thermoplastic resin structure gives plastic containers, tubular objects, and accessories of these which each is excellent in barrier properties, strength, durability, and moldability.

(57) 要約:

実質的に (a) ポリオレフィン樹脂 5 ~ 80 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 95 ~ 20 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相 (連続相)、(a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体であり、この熱可塑性樹脂構造体は、バリア性、強度、耐久性、成形加工性に優れたプラスチック容器、管状体およびその付属部品を与える。

WO 01/27204 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

樹脂構造体およびその用途

技術分野

本発明は、気体および／または液体の耐透過性に優れた樹脂構造体およびその用途に関するものである。特に、ポリオレフィン樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂（以下PPS樹脂と略す）を特定の相構造を形成させることによって得られる特異的な耐透過性、成形加工性を有する、気体および／または液体バリア部品への適用に好適な樹脂成形品およびオイル、ガソリンなどの薬液貯蔵および運搬用容器、配管類、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適な樹脂構造体およびその用途に関するものである。

背景技術

ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂は、最も一般的なプラスチックとして日用雑貨、玩具、機械部品、電気・電子部品および自動車部品などに幅広く用いられている。しかし、近年、安全性、保存安定性、更には環境汚染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止等の目的でガスバリア性（耐透過性）が要求される樹脂製品が増加してきているが、ポリオレフィン樹脂は、薬液および気体に対する耐透過性が不十分であるために、その使用範囲を制約されることが多い状況にあり、その改善が望まれている。

このようなポリオレフィン樹脂の物性を補完するために、耐透過性に優れるポリアミド樹脂とを組み合わせた樹脂組成物および成形体が従来より提案されている。しかしながら、これらの方法では確かにポリオレフィン樹脂単体に比較し、耐透過性は向上するものの、必ずしも満足するものではなく、更なる耐透過性の向上技術が望まれている。

また、自動車の燃料タンク、オイルタンクなどの容器においては軽量性、成形加工のし易さ、デザインの自由度、取扱いの容易さなどの点から金属容器からプラスチック容器への転換が活発に検討されている。このような容器の場合、安全

性、保存安定性、更には環境汚染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止が重要である。ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製容器は最も一般的なプラスチック容器であるが、ガソリンや特定のオイルに対するバリア性が不十分であるために自動車の燃料タンク、オイルタンクとしてそのまま用いることは困難であり、通常はバリア性の高い樹脂からなるバリア層を積層させた積層構造体の形で使用される。

このようなバリア層を形成する樹脂としてはポリアミド樹脂（たとえば特開昭58-220738号公報）を代表例として挙げることができる。しかし、最近では自動車燃料としてガソリンとアルコール類との混合物、いわゆるガスホールが用いられる機会も増加しており、このような場合、上記の従来技術で得られるプラスチック容器ではバリア性が不十分であり、更なるバリア性の向上技術が望まれている。

一方、PPS樹脂はガソリンや自動車オイルなどの薬液および水、炭酸ガスに対して極めて高いバリア性を示すことが知られており、これを用いたブロー成形中空容器や管状体（たとえば特開昭62-90216号公報、特開昭61-255832号公報、特開平3-32816号公報など）、更には、特定の共重合PPS樹脂と変性ポリオレフィンからなるバリア層を有する積層体（たとえば特開平6-190980号公報など）などが提案されている。しかし、PPS樹脂は他の樹脂との層間接着性が不十分のためポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系材料を始め他の樹脂材料との共押出やラミネート加工などが困難であったり、高価な特殊PPS樹脂を主成分として用いる必要があるために適用範囲が限定されるなどの課題があった。

本発明は、ポリオレフィン樹脂の耐透過性の向上を課題とし、更にポリオレフィン樹脂の本質的特徴である強靱性、成形加工性などの性質の低下を抑制し、薬液およびガスの耐透過性を特異的に向上させた樹脂構造体、特に気体および／または液体バリア部品への適用に好適なポリオレフィン-PPS樹脂構造体およびバリア性、成形加工性、層間接着性、強靱性に優れ、製造安定性、経済性を向上できる優れたプラスチック容器とするために好適な積層構造体を提供することを目的とする。

発明の開示

そこで本発明者らは上記の課題を解決すべく検討した結果、ポリオレフィン樹脂とPPS樹脂を特定量配合し、さらに必要に応じ無機充填材を配合して得られる樹脂組成物において、その樹脂相分離構造においてPPS樹脂相が構造体中で連続した相もしくは帯（層）状の相を形成するよう分散構造を制御することにより上記課題が解決されることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、

(1) 実質的に (a) ポリオレフィン樹脂 5～80 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 95～20 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相（連続相）、(a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体、

(2) (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 55～80 容量% および 45～20 容量% であることを特徴とする (1) 記載の熱可塑性樹脂構造体、

(3) (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 60～75 容量% および 40～25 容量% であることを特徴とする (1) 記載の熱可塑性樹脂構造体、

(4) (a) ポリオレフィン樹脂 15～85 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 85～15 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる相も (a) ポリオレフィン樹脂からなる相とともに実質的な連続相である相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体、

(5) (a) ポリオレフィン樹脂 55～95 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 45～5 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリオレフィン樹脂からなる連続相と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散相とからなる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体、

(6) (a) ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ α -オレフィン共重合体、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体〕、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)のカルボキシ基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体〕から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体、

(7) (a) 成分のポリオレフィン樹脂及び(b)成分のポリフェニレンスルフィド樹脂の合計100重量部に対して(c)無機充填材0.5～200重量部を含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体、

(8) (1)～(7)いずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器、

(9) (1)～(7)いずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器の付属部品、

(10) 射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形の内から選ばれる少なくとも一種の方法で成形された(1)～(7)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体の成形品、

(11) (1)～(7)いずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体がバリア層を構成していることを特徴とする積層構造体、

(12) バリア層の片面側または両面側に隣接層が構成され、該隣接層を構成する樹脂層がバリア層を構成する熱可塑性樹脂構造体とは異なる熱可塑性樹脂層からなることを特徴とする(11)に記載の積層構造体、

(13) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする(12)に記載の積層構造体、

(14) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする(12)に記載の積層構造体、

(15) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、メルトフローレートが $0.01 \sim 30 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、かつ密度が $0.90 \sim 0.97 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるエチレン単独重合体および/またはエチレン・ α -オレフィン共重合体であることを特徴とする(12)に記載の積層構造体、

(16) バリア層と隣接層との間に接着層が構成されることを特徴とする(12)に記載の積層構造体、

(17) 接着層が、結晶化度が50%以下であって、グラフトされた不飽和カルボン酸またはその誘導体を $0.01 \sim 10$ 重量%含む変性ポリオレフィンであることを特徴とする(16)に記載の積層構造体、

(18) 接着層が、結晶化度が50%以下であって、グラフト化処理により不飽和カルボン酸またはその誘導体を $0.01 \sim 10$ 重量%含む変性ポリオレフィン99~60重量部、および粘着付与剤1~40重量部を含むことを特徴とする(17)に記載の積層構造体、

(19) 共押出成形法で成形されたことを特徴とする(11)~(18)のいずれかに記載の積層構造体、

(20) 共押出成形法を用いて多層チューブまたは多層ブロー中空成形体に成形されたことを特徴とする(11)~(19)のいずれかに記載の積層構造体、を提供するものである。

図面の簡単な説明

第1図はPPS樹脂成分(PPS)が連続相を形成し、ポリオレフィン樹脂成分(PO)が分散相を形成する樹脂構造体の相構造モデル図である。

第2図はPPS樹脂成分とポリオレフィン樹脂成分が共に実質的な連続相を形成する樹脂構造体の相構造例モデル図である。

第3図はポリオレフィン樹脂成分が連続相を形成し、PPS樹脂成分が多数の薄い2次元的に重なった帯(層)状として分散相を形成する樹脂構造体の相構造モデル図である。

第4図は実施例8で得られた樹脂構造体の相構造を示す電子顕微鏡写真であり、黒く染まっている部分がポリオレフィン樹脂成分である。

第5図は比較例1で得られた樹脂構造体の相構造を示す電子顕微鏡写真であり、黒く染まっている部分がポリオレフィン樹脂成分である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明において「重量」とは「質量」を意味する。

本発明で用いられる(a)ポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブレン、ペンテンなどのオレフィン類を重合または共重合して得られる熱可塑性樹脂である。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ1-ブテン、ポリ1-ペンテン、ポリメチルペンテンなどの単独重合体、エチレン/ α -オレフィン共重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体、ビニルアルコールエステル単独重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体、

[(エチレン及び/又はプロピレン)とビニルアルコールエステルとの共重合体の少なくとも一部を加水分解して得られる重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体]、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのブロック共重合体、及び、そのブロック共重合体の水素化物などが用いられる。

なかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ α -オレフィン共重合体、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体]が好ましく、特に、低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ α -オレフィン共重合体が好ましい。

かかるポリプロピレンとしては、特に制限はなく、アイソタクティック、アタクティック、シンジオタクティックなどいずれも使用することができる。またホ

モポリマー以外にプロピレン成分を70重量%以上含む他のオレフィン成分とのブロック、またはランダム共重合体を使用することもできる。

また、ここでいうエチレン/ α -オレフィン共重合体は、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンの少なくとも1種以上との共重合体であり、上記の炭素数3~20の α -オレフィンとしては、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、9-メチル-1-デセン、11-メチル-1-ドデセン、12-エチル-1-テトラデセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。これら α -オレフィンの中でも、炭素数3~12の α -オレフィンを用いた共重合体が機械強度の向上の点から好ましい。このエチレン/ α -オレフィン系共重合体は、 α -オレフィン含量が好ましくは1~30モル%、より好ましくは2~25モル%、さらに好ましくは3~20モル%である。

更に1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、2,5-ノルボルナジエン、5-エチリデンノルボルネン、5-エチル-2,5-ノルボルナジエン、5-(1'-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの非共役ジエンの少なくとも1種が共重合されていてもよい。

また、[(エチレン及び/又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び/又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体]において用いられる不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸のいずれかあるいはその混合物であり、不飽和カルボン酸エステルとしてはこれら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等、あるいはこれらの混合物が挙げられるが、特にエチレンとメタクリル酸と

の共重合体、エチレン、メタクリル酸及びアクリル酸エステルとの共重合体が好ましい。

本発明の（a）ポリオレフィン樹脂のメルトフローレート（以下MFRと略す：ASTM D 1238）は0.01～70g/10分であることが好ましく、さらに好ましくは0.03～60g/10分である。MFRが0.01g/10分未満の場合は流動性が悪く、70g/10分を超える場合は衝撃強度が低くなるため好ましくない。また、上記MFRを好ましく有するポリオレフィン樹脂は、重合されたポリオレフィン樹脂を有機過酸化物とともに加熱分解し調製したものであっても差し支えない。

本発明で用いられる（a）ポリオレフィン樹脂の製造方法については特に制限はなく、ラジカル重合、チーグラー・ナッタ触媒を用いた配位重合、アニオン重合、メタロセン触媒を用いた配位重合などいずれの方法でも用いることができる。

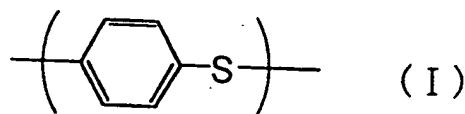
また、本発明において、（a）ポリオレフィン樹脂は、不飽和カルボン酸またはその誘導体から選ばれる少なくとも1種類の化合物で変性して用いることが好ましい。変性したポリオレフィン樹脂を用いると、相溶性が向上し、得られる樹脂組成物の相分離構造の制御性が向上し、その結果優れた耐透過性を発現するという特長を示し、好ましい態様の一つである。

変性剤として使用される不飽和カルボン酸またはその誘導体の例を挙げると、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸およびこれらカルボン酸の金属塩、マレイン酸水素メチル、イタコン酸水素メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸アミノエチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、エンドビスクロー（2，2，1）-5-ヘプテン-2，3-ジカルボン酸、エンドビスクロー（2，2，1）-5-ヘプテン-2，3-ジカルボン酸無水物、マレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシ

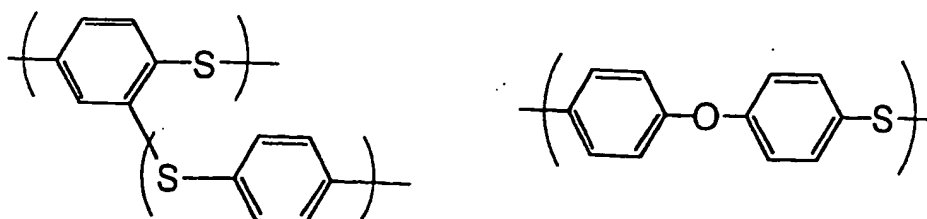
ジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸グリシジル、シトラコン酸グリシジル、および5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸などである。これらの中では、不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸や無水マレイン酸が好適である。

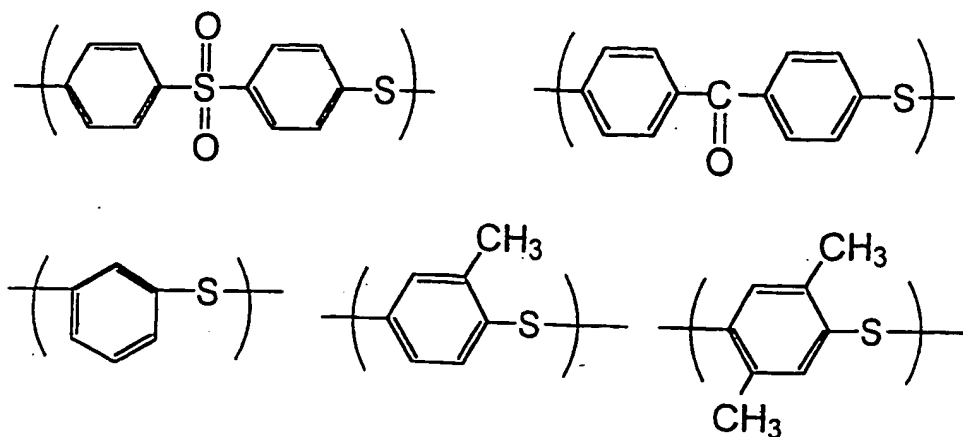
これらの不飽和カルボン酸またはその誘導体成分をポリオレフィン樹脂に導入する方法は特に制限なく、予め主成分であるオレフィン化合物と不飽和カルボン酸またはその誘導体化合物を共重合せしめたり、未変性ポリオレフィン樹脂に不飽和カルボン酸またはその誘導体化合物をラジカル開始剤を用いてグラフト化処理を行って導入するなどの方法を用いることができる。不飽和カルボン酸またはその誘導体成分の導入量は変性ポリオレフィン中のオレフィンモノマ全体に対して好ましくは0.001～40モル%、より好ましくは0.01～35モル%の範囲内であることが適当である。

本発明で用いられる(b)PPS樹脂は、下記構造式(I)で示される繰り返し単位を有する重合体であり、



耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を70モル%以上、更には90モル%以上含む重合体が好ましい。またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。





かかる構造を一部有するPPS重合体は、融点が低くなるため、本発明の積層構造体においてバリア層以外に用いられる熱可塑性樹脂の融点が低い場合には成形性の点で有利となる。

本発明で用いられるPPS樹脂の熔融粘度は、熔融混練が可能であれば特に制限はないが、通常50～20000 poise (320℃、切断速度1000 sec⁻¹)のものが使用され、100～5000 poiseの範囲がより好ましい。

かかるPPS樹脂は通常公知の方法即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られたPPS樹脂を空气中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

PPS樹脂の加熱による架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは200～270℃である。また、加熱処理時間は通常0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることが

できる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

P P S樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

本発明で用いられるP P S樹脂は脱イオン処理を施されたP P S樹脂であることが好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶媒洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上の方法を組み合わせて用いても良い。

P P S樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、P P S樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド、スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール、フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上を混合して使用

される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

PPS樹脂を熱水で洗浄処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧で或いは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPS樹脂を分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを除去するために、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

本発明においては、(a)成分のポリオレフィン樹脂と(b)成分のPPS樹脂の相溶性の向上を目的として従来公知の相溶化剤を配合することもできる。こ

れら相溶化剤の具体的な例としては、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランなどの有機シラン化合物、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、 α -オレフィンおよび α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体などのエポキシ基含有オレフィン系共重合体および多官能エポキシ化合物などが挙げられ、これらは2種以上同時に使用することもできる。

本発明で言う熱可塑性樹脂構造体とは、(1) PPS樹脂成分が連続相（マトリックス相）を形成し、ポリオレフィン樹脂成分が分散相を形成する相構造（例えば海島構造）、(2) PPS樹脂成分とポリオレフィン樹脂成分が共に実質的な連続相を形成する相構造（例えば海海構造）、または(3) ポリオレフィン樹脂成分が連続相を形成し、PPS樹脂成分が多数の薄い2次元的に重なった帯（層）状として分散相を形成する相構造（ラミナー構造）を一部もしくは全部に有する構造体である。構造体の形状については特に制限はない。また、構造体の種々の場所で上記相構造(1)、(2)または(3)が共存したり、複数回出現したりする場合もある。この相構造(1)、(2)または(3)は、走査型および透過型電子顕微鏡を用いて観察し、確認する。

本発明の熱可塑性樹脂構造体における(a)成分のポリオレフィン樹脂および(b)成分のPPS樹脂の配合割合は、PPS樹脂成分が連続相（マトリックス相）を形成し、ポリオレフィン樹脂成分が分散相を形成する相構造（例えば海島構造、第1図）の場合には、ポリオレフィン樹脂5～80容量%、PPS樹脂95～20容量%である。好ましくは、ポリオレフィン樹脂55～80容量%、PPS樹脂45～20容量%である。このようなPPS樹脂成分が少量成分である場合、例えばポリオレフィン樹脂/PPS樹脂の熔融粘度比を適切に制御することによってPPS樹脂が連続相をとる相構造を形成することができる。この相構

造の成形体は、吸水時特性および耐透過性のバランスに優れ、積層構造体のバリア層では、強靱性、層間接着性、バリア性および経済性のバランスが優れたものであり特に好ましい。更には、両成分配合比がポリオレフィン樹脂60～75容量%、PPS樹脂40～25容量%であることが好ましい。(a)成分のポリオレフィン樹脂が80容量%を超えると、本発明の樹脂成形体の特徴であるPPS樹脂成分が連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a)成分のポリオレフィン樹脂が5容量%未満になると樹脂成形体の靱性低下および積層構造体の層間接着性の低下をきたすので好ましくない。

PPS樹脂成分とポリオレフィン樹脂成分が共に実質的な連続相(マトリックス相)を形成する相構造(例えば海海構造、第2図)を得る場合は、ポリオレフィン樹脂15～85容量%、PPS樹脂85～15容量%の組成範囲において、ポリオレフィン樹脂およびPPS樹脂の熔融粘度および相溶性を制御することが重要である。この相分離構造を具現化する上で、ポリオレフィン樹脂30～70容量%、PPS樹脂70～30容量%の組成が好ましく、ポリオレフィン樹脂35～65容量%、PPS樹脂65～35容量%が更に好ましい。(a)成分のポリオレフィン樹脂が85容量%を超える場合、PPS樹脂成分が実質的な連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成する構造体を得ることができない。

次に、ポリオレフィン樹脂成分が連続相(マトリックス相)を形成し、PPS樹脂成分が多数の薄い2次元的に重なった帯(層)状として分散相(ラミナー構造、第3図)を形成する相構造を得る場合には、ポリオレフィン樹脂55～95容量%、PPS樹脂45～5容量%である。好ましくはポリオレフィン樹脂60～90容量%、PPS樹脂40～10容量%、更に好ましくはポリオレフィン樹脂65～85容量%、PPS樹脂35～15容量%である。(a)成分のポリオレフィン樹脂が95容量%を超えると、PPS樹脂成分の帯状分散相を十分な長さ、量とすることが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a)成分のポリオレフィン樹脂が55容量%未満になるとPPS樹脂成分が帯状分散相を形成することが困難となる。

帯状分散相を形成するPPS樹脂成分のL/T（長さ／厚み）は、30以上であることが好ましい。より好ましくはL/Tは100以上、特に好ましくはL/Tは150以上である。L/Tが30以下である場合、目的のバリア性を達成する構造体を得ることができない。また、L/Tの上限については特に制限はないが工業的に 1×10^6 以下が実用的である。

本発明に用いることができる(c)無機充填材としては、特に限定されるものではないが、繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填剤を使用することができる。具体的には例えば、ガラス繊維、PAN系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウィスカー、チタン酸バリウムウィスカー、ほう酸アルミニウムウィスカー、窒化ケイ素ウィスカーなどの繊維状、ウィスカー状充填剤、マイカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレー、二硫化モリブデン、ワラストナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイトなどの粉状、粒状あるいは板状の充填剤が挙げられる。上記充填剤中、ガラス繊維および導電性が必要な場合にはPAN系の炭素繊維が好ましく使用される。ガラス繊維の種類は、一般に樹脂の強化用に用いるものなら特に限定はなく、例えば長繊維タイプや短繊維タイプのチョップドストランド、ミルドファイバーなどから選択して用いることができる。上記の充填剤は2種以上を併用して使用することもできる。なお、本発明に使用する上記の充填剤はその表面を公知のカップリング剤（例えば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤など）、その他の表面処理剤で処理して用いることもでき、ガラス繊維はエチレン／酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂で被覆あるいは集束されていてもよい。

上記の無機充填剤の含有量は、(a)ポリオレフィン樹脂および(b)PPS樹脂の合計量100重量部に対し、0.5～200重量部であることが好ましい。より好ましくは5～200重量部、特に好ましくは10～150重量部である。

本発明で言う積層構造体は複数種の樹脂が積層された構造体であって、上記特定の相構造を有する熱可塑性樹脂構造体が少なくとも1層（以下（イ）バリア層という）に構成され、また別な組成もしくは相構造を有する本発明の熱可塑性樹脂構造体（該層もバリア層である。）または該バリア層の少なくとも一面側に該バリア層とは異なった樹脂層（以下（ロ）隣接層という）が構成された構造体である。また、本発明の積層構造体の好ましい態様においては、（イ）バリア層と（ロ）隣接層との接着力を向上する目的で該両層の間に、該両層に密着性を有し、かつ、共押出性を有する樹脂層（以下（ハ）接着層という）が適宜構成された積層体である。具体的には、例えば（イ）層／（ロ）層の2種2層構造、（ロ）層／（イ）層／（ロ）層の2種3層構造、（ロ）層／（ハ）層／（イ）層の3種3層構造、（ロ）層／（ハ）層／（イ）層／（ロ）層の3種4層構造、（ロ）層／（ハ）層／（イ）層／（ハ）層／（ロ）層の3種5層構造などの積層構造が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明において（ロ）隣接層を構成する樹脂は、本発明の要件とは異なる相構造または組成を有する熱可塑性樹脂で構成される。該熱可塑性樹脂の種類には特に制限はなく、積層構造体の使用目的に応じて適宜選択することができる。その具体例としては、飽和ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどが挙げられ、これらは2種以上の混合物として使用しても良い。中でも、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂およびABS樹脂がより好ましく用いられる。

好ましいポリオレフィン樹脂としては、例えば前述の（a）成分であるポリオレフィン樹脂と同様であるが、中でも低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ α -オレフィン共重合体、ポリ-4-メチルペンテン-1、塩素化ポリエチレンおよび塩素化ポリプロピレンなどが好ましく、更にメルトフ

ローレートが0.01～30 g/10分でありそして密度が0.90～0.97 g/cm³であるエチレン単独重合体および／またはエチレン・ α -オレフィン共重合体が特に好ましく用いられる。

好ましい熱可塑性ポリエステルとしては、例えばテレフタル酸などのジカルボン酸と脂肪族ジオールとから得られるポリエステルのいう。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、デカンジカルボン酸などの炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはシクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが挙げられ、これらは単独であっても混合物であっても良い。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールおよびヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられるが、中でも適度な機械的強度を有するポリブチレンテレフタレート、またはテレフタル酸を60モル%以上、好ましくは70モル%以上とドデカンジカルボン酸および／またはイソフタル酸を含有するジカルボン酸成分と1,4-ブタンジオール成分からなる共重合ポリエステルが特に好ましく使用される。

これら熱可塑性ポリエステル樹脂の重合度には特に制限無いが、好ましく使用されるポリブチレンテレフタレートおよび共重合ポリエステルの場合、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した固有粘度が0.5～2.5の範囲、特に0.8～2.0の範囲のものが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートの場合、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した固有粘度が0.54～1.5の範囲、特に0.6～1.2の範囲のものが好ましい。

好ましいポリアミド樹脂としては、例えばアミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-

アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4- \wedge 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

特に有用なポリアミド樹脂は、150℃以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポ

リヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66／6T／6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン6T／6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリドデカンアミドコポリマー（ナイロン6T／12）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリ（2-メチルペンタメチレン）テレフタルアミドコポリマー（ナイロン6T／M5T）、ポリキシリレンアジバミド（ナイロンXD6）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

とりわけ好ましいものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6／66コポリマー、ナイロン610、またナイロン6T／66コポリマー、ナイロン6T／6Iコポリマー、ナイロン6T／6コポリマーなどのヘキサメチレンテレフタラミド単位を有する共重合体を挙げることができ、更にこれらのポリアミド樹脂を成形性、耐熱性、バリア性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

これらポリアミド樹脂の重合度はとくに制限ないが、サンプル濃度0.01g／mlの98%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度として、2.0～7.0の範囲のものが好ましく、特に2.5～6.0の範囲のものが好ましい。

かかる（ロ）隣接層を構成する熱可塑性樹脂は、各樹脂に適した可塑剤、酸化防止剤、核剤、着色剤などの添加剤を含んでいても良い。

本発明で特定した相分離構造をとる熱可塑性樹脂構造体で構成された（イ）バリア層、その片面側または両面側に（ロ）隣接相が構成された積層構造体は、2色射出成形法などによっても製造し得るが、フィルム状またはシート状として得る場合は各々の層を形成する組成物を別個の押出機で熔融した後、多層構造のダイに供給し、共押出成形する方法、予め隣接層を成形した後、上記バリア層を熔融押出するいわゆるラミネート成形法などにより製造することができる。また、積層構造体の形状が瓶、樽、タンクなどの中空容器やパイプ、チューブなどの管状体である場合は、通常の共押出成形法を採用することができ、例えば内層を特定の相分離構造を有するバリア層、外層を隣接層で形成する2層中空成形体の場合、2台の押出機へ、上記バリア層用樹脂組成物と隣接層用樹脂組成物とを別々

に供給し、これら2種の溶融樹脂を共通のダイ内に圧力供給して、各々環状の流れとなした後、バリア層を内層側に、隣接層を外層側になるように合流させ、ついで、ダイ外へ共押出して、通常公知のチューブ成形法、ブロー成形法などを行うことにより、2層中空成形体を得ることができる。また、3層中空成形体の場合には、3台の押出機を用いて上記と同様の方法にて3層構造にするか、または2台の押出機を用いて2種3層構造の中空成形体を得ることも可能である。これらの方法の中では層間接着力の点で共押出成形法を用いて成形することが好ましい。

また本発明の積層構造体においては、成形体の耐衝撃性や成形性、各層間の接着力をさらに向上する目的で（イ）バリア層と（ロ）隣接層の間に（ハ）接着層を適宜構成させることが好ましい。接着層を構成する樹脂としては、（イ）バリア層および（ロ）隣接層に対して接着性を示し、これらとの共押出が可能なものであれば構造を特に限定されるものではない。具体的な例を挙げれば、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィンと酢酸ビニル、ビニルアルコール、スチレン類の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体、共重合ポリアミド系接着剤、共重合ポリエステル系接着剤などを挙げるができる。これら接着層の中でも、X線回折法により測定した結晶化度が50%以下、好ましくは40~0%であって、グラフト処理された不飽和カルボン酸またはその誘導体を0.01~10重量%、好ましくは0.05~3重量%含む変性ポリオレフィンが好適であり、不飽和カルボン酸またはその誘導体の量および結晶化度が上記範囲にある場合、バリア層との接着性に特に優れた積層構造体を得られる。ここで用いられる好ましい不飽和カルボン酸またはその誘導体の例としては、前記（a）成分のポリオレフィン成分の変性剤として例示した一連の化合物が挙げられるが、中でもアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和ジカルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン

酸などのジカルボン酸無水物、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどの不飽和カルボン酸のグリシジルエステルが好適である。

変性ポリオレフィンとは、1種単独のものであってもよいし、2種以上の混合物であってよい。2種以上の混合物の場合、混合物としての結晶化度およびグラフト量が前記範囲にあればよく、前記範囲外の結晶化度および／またはグラフト量を有するグラフト変性ポリオレフィン、および／またはグラフト変性されていないポリオレフィンが含まれていてもよい。

グラフト変性する前またはグラフト変性していないポリオレフィンとして好適なものとしては、炭素数2～20の α -オレフィンの単独重合体または2種以上の共重合体があげられる。 α -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどがあげられる。ポリオレフィンには、 α -オレフィン以外のモノマーが少量、例えば10モル%以下共重合されていてもよい。

かかるポリオレフィンとして特に好適なものは、エチレン単独重合体またはエチレン・ α -オレフィンランダム共重合体が挙げられる。具体的には、線状低密度ポリエチレン（L-LDPE）、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体などがあげられる。これらの中でも、特にMFRが0.1～50 g/10 min、好ましくは0.2～20 g/10 min、密度が0.850～0.940 g/cm³、好ましくは0.855～0.920 g/cm³、エチレン含有量が30～95モル%、好ましくは40～92モル%、およびX線回折法により測定した結晶化度が50%以下、好ましくは40%以下のものが望ましい。

また、接着層として用いられる変性ポリオレフィンには、粘着付与剤を含有することができる。具体的には、例えば脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂を水素添加した脂環族系炭化水素樹脂、 α -ピネン樹脂、テルペン樹脂、ロジン、変性ロジンおよびこれらの混合物などが挙げられ、従来より粘着付与樹脂として粘着テープ、塗料およびホットメルト接着剤などの分野に粘着剤あるいは接着剤として用いられている固形の非晶性ポリマーが用いられる。中でも、軟化点（環球法）が105～150℃、好ましくは110～140℃であり、かつ芳

香核への水素添加率が80%以上、好ましくは85%以上の脂環族系炭化水素が特に好ましい。付着付与剤としては市販品を使用することもできる。例えば、荒川化学工業社製のアルコンP-125などがあげられる。

変性ポリオレフィンと粘着付与剤の配合割合は、変性ポリオレフィン99~60重量%、好ましくは95~80重量%、粘着付与剤1~40重量%、好ましくは5~20重量%である。

本発明の熱可塑性樹脂構造体には導電性を付与するために導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーを使用することが可能であり、その材料は特に限定されるものではないが、導電性フィラーとして、通常樹脂の導電化に用いられる導電性フィラーであれば特に制限は無く、その具体例としては、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維、金属酸化物、導電性物質で被覆された無機フィラー、カーボン粉末、黒鉛、炭素繊維、カーボンフレーク、鱗片状カーボンなどが挙げられる。

金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

金属繊維の金属種の具体例としては鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、黄銅などが例示できる。

かかる金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

金属酸化物の具体例としては SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2O_3 （アンチモンドープ）、 ZnO （アルミニウムドープ）などが例示でき、これらはチタネート系、アルミ系、シラン系カップリング剤などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

導電性物質で被覆された無機フィラーにおける導電性物質の具体例としてはアルミニウム、ニッケル、銀、カーボン、 SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2O_3 （アンチモンドープ）などが例示できる。また被覆される無機フィラーとしては、マイカ、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウィスカー、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、ホウ酸アルミニウムウィスカー、酸化亜鉛系ウィスカー、酸化チタン酸系ウィスカー、炭化珪素ウィスカーなどが例示で

きる。被覆方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、無電解メッキ法、焼き付け法などが挙げられる。またこれらはチタネート系、アルミ系、シラン系カップリング剤などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

カーボン粉末はその原料、製造法からアセチレンブラック、ガスブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラックなどに分類される。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、その原料、製造法は特に限定されないが、アセチレンブラック、ファーネスブラックが特に好適に用いられる。またカーボン粉末は、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、これら特性に特に制限は無いが、強度、電気伝導度のバランスの点から、平均粒径が500nm以下、特に5～100nm、更には10～70nmが好ましい。また比表面積（BET法）は10m²/g以上、更には30m²/g以上が好ましい。またDBP給油量は50ml/100g以上、特に100ml/100g以上が好ましい。また灰分は0.5重量%以下、特に0.3重量%以下が好ましい。

かかるカーボン粉末はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また熔融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

本発明の熱可塑性樹脂構造体組成物を加工して得られた成形体は、しばしば表面の平滑性が求められる。かかる観点から、本発明で用いられる導電性フィラーは、本発明で用いられる（c）無機充填材同様、高いアスペクト比を有する繊維状フィラーよりも、粉状、粒状、板状、鱗片状、或いは樹脂組成物中の長さ／直径比が200以下の繊維状のいずれかの形態であることが好ましい。

導電性ポリマーの具体例としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ（パラフェニレン）、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレンなどが例示できる。

上記導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーは、2種以上を併用して用いても良い。かかる導電性フィラー、導電性ポリマーの中で、特にカーボンブラック

が強度、経済性の点で特に好適に用いられる。

本発明で用いられる導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーの含有量は、用いる導電性フィラー及び／又は導電性ポリマーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性と流動性、機械的強度などとのバランスの点から、

(a) および (b) 成分と (c) 成分の合計 100 重量部に対し、1～250 重量部、好ましくは 3～100 重量部の範囲が好ましく選択される。また、更に好ましくは (a) 成分と (b) 成分の合計 100 重量部に対し、3～100 重量部の範囲が導電性機能を付与するために好ましく選択される。

また導電性を付与した場合、十分な帯電防止性能を得る意味で、その体積固有抵抗が $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。但し上記導電性フィラー、導電性ポリマーの配合は一般に強度、流動性の悪化を招きやすい。そのため目標とする導電レベルが得られれば、上記導電性フィラー、導電性ポリマーの配合量はできるだけ少ない方が望ましい。目標とする導電レベルは用途によって異なるが、通常体積固有抵抗が $100 \Omega \cdot \text{cm}$ を越え、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の範囲である。

本発明における組成物中には本発明の効果を損なわない範囲で他の成分、例えば酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤及び滑剤（モンタン酸及びその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアリルアルコール、ステアラミド、各種ビスアミド、ビス尿素及びポリエチレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレイ等）、可塑剤（p-オキシ安息香酸オクチル、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（例えば、赤燐、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素

系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等）、他の重合体を添加することができる。

本発明の樹脂構造体を得る方法としては、本発明が要件とする相構造が得られれば、特に制限はないが、熔融混練において、好ましい相構造を実現するためには、たとえば2軸押出機で熔融混練する場合にメインフィーダーからポリオレフィン樹脂とPPS樹脂を供給し、無機充填材を押出機の先端部分のサイドフィーダーから供給する方法や事前にポリオレフィン樹脂とPPS樹脂を熔融混練した後、無機充填材と熔融混練する方法などが挙げられる。

本発明の熱可塑性樹脂構造体および積層構造体は公知の方法で賦形でき、その成形方法に関しても制限はなく射出成形、押出成形、吹込成形、プレス成形等を利用することができる。中でも射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形から選ばれる一方法を採用することが生産性に優れ工業的に本発明を実施する上で好ましい。また、成形温度については、通常、PPS樹脂の融点より5～50℃高い温度範囲から選択され、一般的には、単層であるが、2色成形法により多層にしてもかまわない。

本発明の樹脂構造体における各層の配置については特に制限はなく、全ての層を本発明の熱可塑性樹脂構造体で構成してもよいし、他の層にその他の熱可塑性樹脂を用いて構成してもよい。本発明の熱可塑性樹脂構造体からなる層はその耐透過性効果を十分に発揮させる上で、2層の場合は最内層であることが好ましい。また、得られた成形品同士あるいはその他の成形品と接着または溶着させてもよく、その方法は特に限定されず公知の技術を用いることが可能である。

本発明の熱可塑性樹脂構造体および積層構造体はその優れたガスバリア性、耐久性、加工性を活かし、薬液またはガス搬送および／または貯蔵用容器およびその付属部品や共押出成形法を用いて成形された多層チューブまたは多層ブロー中空成形体として好ましく用いることができる。薬液やガスとしては、例えば、フロンー11、フロンー12、フロンー21、フロンー22、フロンー113、フロンー114、フロンー115、フロンー134a、フロンー32、フロンー123、フロンー124、フロンー125、フロンー143a、フロンー141b、フロンー142b、フロンー225、フロンーC318、R-502、1, 1,

１ートリクロロエタン、塩化メチル、塩化メチレン、塩化エチル、メチルクロロホルム、プロパン、イソブタン、*n*-ブタン、ジメチルエーテル、ひまし油ベースのブレーキ液、グリコールエーテル系ブレーキ液、ホウ酸エステル系ブレーキ液、極寒地用ブレーキ液、シリコーン油系ブレーキ液、鉱油系ブレーキ液、パワーステアリングオイル、ウインドウオッシャ液、ガソリン、メタノール、エタノール、イソブタノール、ブタノール、窒素、酸素、水素、二酸化炭素、メタン、プロパン、天然ガス、アルゴン、ヘリウム、キセノン、医薬剤等の気体および／または液体あるいは気化ガス等の耐透過性が優れていることから、例えば、上記気体および／または液体の耐透過性フィルムを始めとして、エアバック、シャンプー、リンス、液体石鹸、洗剤等の各種薬剤用ボトル、薬液保存用タンク、ガス保存用タンク、冷却液タンク、オイル移液用タンク、消毒液用タンク、輸血ポンプ用タンク、燃料タンク、ウォッシャー液タンク、オイルリザーバタンク、キャニスターなどの自動車部品、医療器具用途部品、および一般生活器具部品としてのタンク、ボトル状成形品やまたはそれらタンク、ボトルに付属するカットオフバルブなどのバルブや継手類、付属ポンプのゲージ、ケース類などの部品、フューエルフィルターアンダーパイプ、ORVRホース、リザーブホース、ベントホースなどの各種燃料チューブおよび接続部品（コネクター等）、オイルチューブおよび接続部品、ブレーキホースおよび接続部品、ウインドウオッシャー液用ノズルおよびホース、冷却水、冷媒等用クーラーホースおよび接続用部品、エアコン冷媒用チューブおよび接続用部品、床暖房パイプおよび接続部品、消火器および消火設備用ホース、医療用冷却機材用チューブおよび接続用部品やバルブ類、その他薬液およびガス搬送用チューブ用途、薬品保存用容器等の薬液および耐ガス透過性が必要とされる用途、自動車部品、内燃機関用途、電動工具ハウジング類などの機械部品を始め、電気・電子部品、医療、食品、家庭・事務用品、建材関係部品、家具用部品など各種用途が挙げられる。

実施例

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の骨子は以下の実施例にのみ限定されるものではない。

(1) アルコールガソリン透過性

直径40mmの押出機の先端にチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用し、外径：8mm、内径：6mmのチューブを成形した。該チューブを20cm長にカットし、チューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとエタノールを75対25重量比に混合したアルコールガソリン混合物を6g精秤し内部に仕込み、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、試験チューブを60℃の防爆型オーブンにいれ、500時間処理し、減量した重量を測定した。

(2) 酸素透過性

JIS K7126 A法（差圧法）に準じてGTR-10（ヤナコ分析工業製）を用いて測定を行った。

(3) 材料強度

以下の標準方法に従って測定した。

引張強度 : ASTM D638

曲げ弾性率 : ASTM D790

Izod衝撃強度 : ASTM D256

(4) 相分離構造の観察

チューブ成形品の断面部分（バリア層）を電子顕微鏡（TEM、SEM）を用いて観察を行なった。

(5) 積層構造体の物性

(A) ガスホールバリア性： チューブを30cmにカットしたチューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとメチルアルコールを85対15（重量比）に混合したアルコールガソリン混合物を入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、試験チューブを40℃の防爆型オーブンにいれ、重量変化によりアルコールガソリン透過性を評価した。

(B) 成形品層間の接着強度： チューブを幅10mmの短冊状に切削し、接着層を挟む内外層（接着層は、熱可塑性樹脂組成物からなる隣接層側に付着）をお互いに180度方向に引張ることにより、単位長さ当りの接着強度を測定した。

[参考例 1 (共重合 PPS の製造)]

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム 3.26 kg (25 モル、結晶水 40 % を含む)、水酸化ナトリウム 4 g、酢酸ナトリウム三水和物 1.36 kg (約 10 モル) および N-メチルピロリドン 7.9 kg を仕込み、攪拌しながら徐々に 205℃ まで昇温し、水 1.36 kg を含む留出水約 1.5 リットルを除去した。残留混合物に 1,4-ジクロロベンゼン 3.38 kg (23.0 モル)、1,3-ジクロロベンゼン 0.37 kg (2.5 モル) および NMP 2 kg を加え、265℃ で 5 時間加熱した。反応生成物を 70℃ の温水で 3 回洗浄し、続いて pH=4 の 60℃ 酢酸水溶液で洗浄し、更に 70℃ の温水で 4 回洗浄した後 80℃ で 24 時間減圧乾燥して、融点 255℃、MFR 800 g/10 分 (315℃、5000 g 荷重) の共重合 PPS 樹脂約 2 kg を得た。

実施例及び比較例で使用したポリオレフィン樹脂および PPS は以下のとおり。なお、特に断らない限りはいずれも常法に従い重合を行い、調製した。

<ポリオレフィン樹脂>

- (PO-1) : MFR 14、密度 0.96 の高密度ポリエチレン。
- (PO-2) : MFR 32、密度 0.96 の高密度ポリエチレン。
- (PO-3) : MFR 10、密度 0.89 のポリプロピレン。
- (PO-4) : MFR 0.3、密度 0.95 の高密度ポリエチレン。
- (PO-5) : MFR 6.0、密度 0.96 の高密度ポリエチレン。
- (PO-6) : MFR 1.0、密度 0.92 の低密度ポリエチレン。
- (PO-7) : MFR 0.5、密度 0.89 のポリプロピレン。
- (PO-8) : MFR 1.5、密度 0.93 のエチレン-エチルアクリレート共重合体。

- (PO-9) : MFR 0.6、密度 0.88 のエチレン-プロピレン共重合体。

<PPS 樹脂>

- (PPS-1) : 融点 280℃、MFR 1000 g/10 分 (315℃、5000 g 荷重)、重量平均分子量 (Mw) 30000 の PPS 樹脂。
- (PPS-2) : 融点 280℃、MFR 300 g/10 分、Mw : 49000、700 poise の PPS 樹脂。

(PPS-3) : 融点280℃、MFR100g/10分、Mw:70000、
1700poiseのPPS樹脂

(PPS-4) : 融点280℃、MFR600g/10分、Mw:38000、
450poiseのPPS樹脂。

(PPS-5) : 上記参考例1で得られた融点255℃、MFR800g/10
分の共重合PPS樹脂。

<バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層（隣接層）>

(ロ-1) : MFR0.3g/10分、密度0.94の高密度ポリエチレン。

(ロ-2) : ポリブチレンテレフタレート（東レ社製”ルミコン”5201X1
1）。

(ロ-3) : ナイロン11（東レ社製”リルサン”BESN O P40TL）。

(ロ-4) : MFR4g/10分、密度0.92のエチレン/1-ヘキセン共重
合体。

<接着層>

(ハ-1) : エチレン/グリシジルメタクリレート=90/10（重量%）共重
合体。

(ハ-2) : エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート=64
/30/6（重量%）共重合体。

(ハ-3) : 無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体（密度0.88、
結晶化度=15%、無水マレイン酸グラフト量=0.4重量%）

(ハ-4) : 無水マレイン酸変性エチレン/1-オクテン共重合体（密度0.8
6、結晶化度=5%以下、無水マレイン酸グラフト量=0.8重量%）

(ハ-5) : 無水マレイン酸変性エチレン/1-ブテン共重合体（密度0.88、
結晶化度=15%、無水マレイン酸グラフト量=0.4重量%）//無水マレイ
ン酸変性ポリエチレン（密度0.96、無水マレイン酸グラフト量=2.0重量
%）//粘着付与剤（荒川化学工業社製”アルコン”P-125）=85//5
//10重量部を混合し、2軸押出機を用いてシリンダー温度200℃で熔融混
練して得られた接着層組成物。

実施例 1～15、比較例 1～4

表 1、2 に示すように事前に熔融混練した PPS 樹脂と相溶化剤（エチレン／グリシジルメタクリレート＝90／10（重量％）共重合体）の混合物とポリオレフィン樹脂を日本製鋼所社製 TEX 30 型 2 軸押出機のメインフィダーから供給し、無機充填材を供給する場合は、シリンダー途中のサイドフィダーを用いて供給する方法で混練温度 300℃、スクリー回転数 200 rpm で熔融混練を行った。得られたペレットを乾燥後、射出成形（東芝機械社製 IS 100 FA、金型温度 80℃）により試験片を調製した。また、上記の方法によりアルコールガソリン透過性評価用のチューブを調製した。各サンプルの耐透過性および材料強度などを測定した結果は表 1、2 に示すとおりであった。また、相分離構造の電子顕微鏡写真を第 4 図（実施例 8）および第 5 図（比較例 2）に示す。

なお、ここで表中の GF はガラス繊維（繊維径 10 μm 、3 mm チョップドストランド、日本電気ガラス社製）、MF はミルドファイバー（平均繊維長 140 μm 、平均繊維径 9 μm 、日本電気ガラス社製）をそれぞれ表す。

【表1】

項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
配合組成	ポリオレフィン樹脂種類 配合量	— 容量%	PO-1 56	PO-1 78	PO-3 62	PO-1 67	PO-1 34	PO-4 57	PO-4 69	PO-1 100	PO-2 67
	PPS樹脂種類 配合量	— 容量%	PPS-1 40	PPS-1 20	PPS-1 35	PPS-1 30	PPS-2 60	PPS-1 40	PPS-2 30	—	PPS-3 30
	相溶化剤	容量%	3	4	2	3	6	3	1	—	3
相分離構造	連続相 マトリックス	PPS	PPSと ポリオレフィン	ポリオレフィン	PPS マトリックス	PPSと ポリオレフィン	PPSと ポリオレフィン	ポリオレフィン	ポリオレフィン	ポリオレフィン	ポリオレフィン
	分散相	ポリオレフィン	—	PPS 希状分散	ポリオレフィン	—	—	PPS 希状分散	PPS 希状分散	—	PPS 球状分散
材料強度	アルコールガソリン透過性	g	0.5	0.7	0.8	0.6	0.4	0.5	0.7	3.3	2.8
	酸素透過性	注1	40	60	80	50	15	50	90	10000	9000
	引張強度	MPa	45	55	40	45	70	40	35	30	35
	曲げ弾性率	GPa	2.2	2.5	2.0	2.6	2.7	2.0	1.7	1.0	1.5
材料強度	Izod衝撃強度	J/m	50	58	44	42	40	50	46	30	28

注1) 酸素透過性の単位cc・25 μ/m²・24hr・atm, 25℃

(PO-1) : MFR14、密度0.96の高密度ポリエチレン。
 (PO-2) : MFR32、密度0.96の高密度ポリエチレン。
 (PO-3) : MFR10、密度0.89のポリプロピレン。
 (PO-4) : MFR0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PPS-1) : 融点280℃、MFR1000g/10分、Mw=30000のPPS樹脂。
 (PPS-2) : 融点280℃、MFR300g/10分、Mw=49000のPPS樹脂。
 (PPS-3) : 融点280℃、MFR100g/10分、Mw=70000のPPS樹脂。

【表2】

項目	単位	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例3	比較例4
配合組成	ポリオレフィン樹脂種類 配合量	— 容量%	PO-1 56	PO-1 78	PO-3 62	PO-1 67	PO-1 34	PO-4 58	PO-1 100	PO-2 67
	PPS樹脂種類 配合量	— 容量%	PPS-1 40	PPS-1 20	PPS-1 35	PPS-1 30	PPS-2 60	PPS-2 40	—	PPS-3 30
	相溶化剤	容量%	4	2	3	3	6	2	—	3
	無機充填材の種類 配合量	— 重量%	GF 40	GF 40	GF 40	GF/MF 30//10	GF 40	GF 40	GF 40	GF 40
相分離構造	連続相 マトリックス	PPS	PPSと ポリオレフィン	ポリオレフィン	PPS	PPSと ポリオレフィン	PPSと ポリオレフィン	ポリオレフィン	ポリオレフィン	ポリオレフィン
	分散相	ポリオレフィン	—	PPS 帯状分散	ポリオレフィン	—	—	PPS 帯状分散	—	PPS 球状分散
	アルコールガンリン通過性	g	0.4	0.7	0.5	0.6	0.3	0.6	3.2	2.5
	耐透過性	注1	40	70	40	50	10	60	10000	9000
材料強度	引張強度	MPa	110	100	95	90	115	100	100	110
	曲げ弾性率	GPa	6.3	6.1	5.5	5.2	7.8	7.3	5.4	6.0
	Izod衝撃強度	J/m	90	85	90	85	100	100	90	80

注1) 酸素透過性の単位cc・25 μ /m²・24hr・atm, 25℃

(PO-1) : MFR14、密度0.96の高密度ポリエチレン。

(PO-2) : MFR32、密度0.96の高密度ポリエチレン。

(PO-3) : MFR10、密度0.89のポリプロピレン。

(PO-4) : MFR0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PPS-1) : 融点280℃、MFR1000g/10分、Mw=30000のPPS樹脂。

(PPS-2) : 融点280℃、MFR300g/10分、Mw=49000のPPS樹脂。

(PPS-3) : 融点280℃、MFR100g/10分、Mw=70000のPPS樹脂。

実施例 1 ～ 1 5 および比較例 1 ～ 4 より特定の相分離構造を規定した本発明の樹脂成形体は、耐透過性に優れた特性が得られる実用価値の高いものである。また、射出成形により調製された試験片も優れた耐透過性を有する実用価値の高いものであった。

実施例 1 6 ～ 3 2、比較例 5 ～ 8

表 3 ～ 5 に示すように P P S 樹脂および相溶化剤（エチレン／グリシジルメタクリレート＝9 0／1 0（重量％）共重合体）を混合し、日本製鋼所製 T E X 3 0 型 2 軸押出機のメインフィダーから供給し、ポリオレフィン樹脂をシリンダー途中のサイドフィダーを用いて供給する方法で混練温度 2 7 0 ～ 3 0 0℃、スクリー回転数 2 0 0 r p m で熔融混練を行った。得られたペレットを乾燥した後、チューブ成形に供した。

得られた組成物からなる（イ）バリア層 1 層、熱可塑性樹脂からなる（ロ）隣接層 1 層および、バリア層と隣接層との間に介在する（ハ）接着層 1 層からなる 3 種 3 層のチューブを成形した（接着層がないときは、2 種 2 層）。成形装置としては、3 台の押出機を有し、この 3 台の押出機から吐出された樹脂をアダプターによって集めてチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用した。

得られた 3 層チューブは、外径：8 mm、内径：6 mm で、外層（熱可塑性樹脂層）厚み：0. 7 0 mm（2 層チューブ時は、0. 8 0 mm）、接着層厚み 0. 1 0 mm、内層（バリア層）厚み：0. 2 0 mm であった。この多層チューブの評価結果を表 3、4、5 に示す。

【表3】

項目	単位	実施例16	実施例17	実施例18	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
バリア層 (イ) 層 配合組成	ポリオレフィン樹脂(a) 種類	—	PO-5	PO-5	—	PO-5	PO-5	PO-4
	ポリオレフィン樹脂配合量	容量%	65	77	—	70	70	100
	PPS樹脂(b) 種類	—	PPS-4	PPS-3	PPS-3	PPS-3	PPS-3	—
	PPS樹脂配合量	容量%	30	20	100	25	25	—
	相溶化剤	容量%	5	3	—	5	5	—
(ロ) 層	熱可塑性樹脂層 (隣接層)		ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1
(ハ) 層	接着層		ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	—	ハ-1
ガスホール バリア性	バリヤ層の相分離構造	連続相	PPSと ポリオレフィン	PPS 帯状分散	PPS	ポリオレフィン	ポリオレフィン	ポリオレフィン
		分散相	—	PPS 帯状分散	—	PPS 球状分散	PPS 球状分散	—
	ガスホール透過率 ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$)		0.67	0.75	0.24	10以上	10以上	10以上
	成形品層間の接着強度 ($\text{kg}/10\text{mm}$)		3.1	3.5	0.5以下	剥離 しない	2.2	剥離 しない

<ポリオレフィン樹脂>

(PO-4) : MFR0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PO-5) : MFR6.0、密度0.96の高密度ポリエチレン。

<PPS樹脂>

(PPS-3) : 融点280℃、MFR100g/10分、 $M_w=700000$ のPPS樹脂。(PPS-4) : 融点280℃、MFR600g/10分、 $M_w=380000$ のPPS樹脂。

<バリヤ層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層>

(ロ-1) : MFR0.3、密度0.94の高密度ポリエチレン。

<接着層>

(ハ-1) : エチレン/グリジリルメタクリレート共重合体。

【表4】

項目	単位	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
バリヤ層 (イ) 層 配合組成	ポリオレフィン樹脂(a) 種類	PO-6	PO-7	PO-8	PO-9	PO-4	PO-4
	ポリオレフィン樹脂配合量	40	80	55	77	65	65
	PPS樹脂(b) 種類	PPS-4	PPS-5	PPS-5	PPS-5	PPS-5	PPS-4
	PPS樹脂配合量	60	15	40	20	30	30
	相溶化剤	5	5	5	3	5	5
(ロ) 層	熱可塑性樹脂層 (隣接層)	ロ-1	ロ-1	ロ-2	ロ-3	ロ-2	ロ-3
(ハ) 層	接着層	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-2	ハ-1	ハ-2
バリヤ層の相分離構造	連続相	PPS	ポリオレフィン	PPSと ポリオレフィン	PPSと ポリオレフィン	PPS	PPS
	分散相	ポリオレフィン	PPS 帯状分散	—	—	ポリオレフィン	ポリオレフィン
ガスホール バリヤ性	ガスホール透過率 ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$)	0.54	0.82	0.63	0.75	0.70	0.56
成形品層間の接着強度 ($\text{kg}/10\text{mm}$)		2.6	4.7	4.5	4.4	3.9	3.8

<ポリオレフィン樹脂>

(PO-4) : MFR0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。

(PO-6) : MFR1.0、密度0.92の低密度ポリエチレン。

(PO-7) : MFR0.5、密度0.89のポリプロピレン。

(PO-8) : MFR1.5、密度0.93のエチレン/エチルアクリレート共重合体。

(PO-9) : MFR0.6、密度0.88のエチレン/プロピレン共重合体。

<PPS樹脂>

(PPS-4) : 融点280℃、MFR600g/10分、 $M_w=38000$ のPPS樹脂。

(PPS-5) : 融点255℃、MFR800g/10分の共重合PPS樹脂。

<バリヤ層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層>

(ロ-1) : MFR0.3、密度0.94の高密度ポリエチレン。

(ロ-2) : ポリブチレンテレフタレート。

(ロ-3) : ナイロン11。

<接着層>

(ハ-1) : エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体。

(ハ-2) : エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体。

【表5】

項目	単位	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32
バリヤ層 (イ)層 配合組成	ポリアリフィン樹脂(a)種類	—	PO-4	PO-4	PO-4	PO-5	PO-5	PO-4	PO-4
	ポリアリフィン樹脂配合量	容量%	62	65	65	50	77	65	65
	PPS樹脂(b)種類	—	PPS-4	PPS-4	PPS-4	PPS-4	PPS-3	PPS-5	PPS-4
	PPS樹脂配合量	容量%	35	30	30	45	20	30	30
	相溶化剤	容量%	3	5	5	5	3	5	5
(ロ)層	熱可塑性樹脂層(隣接層)	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-4	ロ-4	ロ-2	ロ-3
(ハ)層	接着層	—	ハ-3	ハ-4	ハ-5	ハ-3	ハ-5	ハ-5	ハ-5
バリヤ層の相分離構造		連続相	ポリアリフィン	PPS	PPS	PPSと ポリアリフィン	ポリアリフィン	PPS	PPS
		分散相	PPS 帯状分散	ポリアリフィン	ポリアリフィン	—	PPS 帯状分散	ポリアリフィン	ポリアリフィン
ガスホール バリヤ性	ガスホール透過率 ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$)	0.75	0.69	0.70	0.68	0.76	0.89	0.71	0.57
成形品層間の接着強度 ($\text{kg}/10\text{mm}$)		2.0	5.2	5.0	剥離 しない	剥離 しない	剥離 しない	剥離 しない	剥離 しない

＜ポリアリフィン樹脂＞

(PO-4) : MF R0.3、密度0.95の高密度ポリエチレン。
 (PO-5) : MF R6.0、密度0.96の高密度ポリエチレン。

＜PPS樹脂＞

(PPS-3) : 融点280℃、MFR100g/10分、 $M_w=70000$ のPPS樹脂。
 (PPS-4) : 融点280℃、MFR600g/10分、 $M_w=38000$ のPPS樹脂。
 (PPS-5) : 融点255℃、MFR800g/10分の共重合PPS樹脂。

＜バリヤ層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層＞

(ロ-1) : MF R0.3、密度0.94の高密度ポリエチレン。
 (ロ-2) : ポリブチレンテレフタレート。
 (ロ-3) : ナイロン11。
 (ロ-4) : エチレン/ブテン共重合体。

＜接着層＞

(ハ-3) : 無水マレイン酸変性エチレン/ブテン共重合体。
 (ハ-4) : 無水マレイン酸変性エチレン/オクテン共重合体。
 (ハ-5) : 無水マレイン酸変性ポリオレフィン//粘着付与剤。

実施例 16～32により得られた本発明の相分離構造を有する積層構造体は、高いガスホールバリア性を有し、層間接着性に優れた実用価値の高いものであった。また、同様に実施例により得られた材料を多層ブロー中空成形体に加工したが、良好な特性を有していた。

産業上の利用可能性

本発明の熱可塑性樹脂構造体は、気体および／または液体バリア性が良好であり、各種用途に展開可能であり、例えば電気・電子関連機器、精密機械関連機器、事務用機器、自動車・車両関連部品、建材、包装材、家具、日用雑貨などに適している。また、本発明の積層構造体はガスホールなどに対しても高いバリア性を持ち、しかも強度、耐久性、成形加工性にも優れたプラスチック容器、管状体を与えるものであり、自動車のガソリントank、薬液運搬および貯蔵用容器、配管類、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適である。

請 求 の 範 囲

1. 実質的に (a) ポリオレフィン樹脂 5～80 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 95～20 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂がマトリクス相 (連続相)、(a) ポリオレフィン樹脂が分散相となる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体。
2. (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 55～80 容量% および 45～20 容量% であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性樹脂構造体。
3. (a) ポリオレフィン樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 60～75 容量% および 40～25 容量% であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の熱可塑性樹脂構造体。
4. (a) ポリオレフィン樹脂 15～85 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 85～15 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる相も (a) ポリオレフィン樹脂からなる相とともに実質的な連続相である相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体。
5. (a) ポリオレフィン樹脂 55～95 容量% 及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 45～5 容量% からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリオレフィン樹脂からなる連続相と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散相とからなる相構造を形成することを特徴とする熱可塑性樹脂構造体。

6. (a) ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／ α -オレフィン共重合体、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)との共重合体〕、〔(エチレン及び／又はプロピレン)と(不飽和カルボン酸及び／又は不飽和カルボン酸エステル)のカルボキシル基の少なくとも一部を金属塩化した共重合体〕から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体。
7. (a) 成分のポリオレフィン樹脂及び(b)成分のポリフェニレンスルフィド樹脂の合計100重量部に対して(c)無機充填材0.5～200重量部を含有することを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体。
8. 請求の範囲第1～7項いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器。
9. 請求の範囲第1～7項いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体を加工して得られる薬液またはガスの搬送用あるいは貯蔵用容器の付属部品。
10. 射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形の内から選ばれる少なくとも一種の方法で成形された請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂構造体の成形品。
11. 請求の範囲第1～7項いずれか記載の熱可塑性樹脂構造体がバリア層を構成していることを特徴とする積層構造体。
12. バリア層の片面側または両面側に隣接層が構成され、該隣接層を構成する樹脂層がバリア層を構成する熱可塑性樹脂構造体とは異なる熱可塑性樹脂層からなることを特徴とする請求項11に記載の積層構造体。

13. 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の積層構造体。

14. 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の積層構造体。

15. 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、メルトフローレートが $0.01 \sim 30 \text{ g}/10 \text{ 分}$ であり、かつ密度が $0.90 \sim 0.97 \text{ g}/\text{cm}^3$ であるエチレン単独重合体および/またはエチレン・ α -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の積層構造体。

16. バリア層と隣接層との間に接着層が形成されることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の積層構造体。

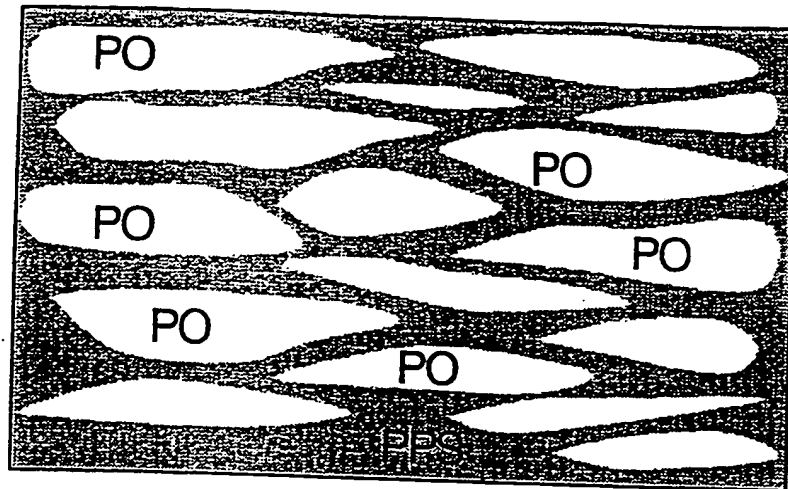
17. 接着層が、結晶化度が50%以下であって、グラフトされた不飽和カルボン酸またはその誘導体を0.01~10重量%含む変性ポリオレフィンであることを特徴とする請求の範囲第16項に記載の積層構造体。

18. 接着層が、結晶化度が50%以下であって、グラフト化処理により不飽和カルボン酸またはその誘導体を0.01~10重量%含む変性ポリオレフィン99~60重量部、および粘着付与剤1~40重量部を含むことを特徴とする請求の範囲第17項に記載の積層構造体。

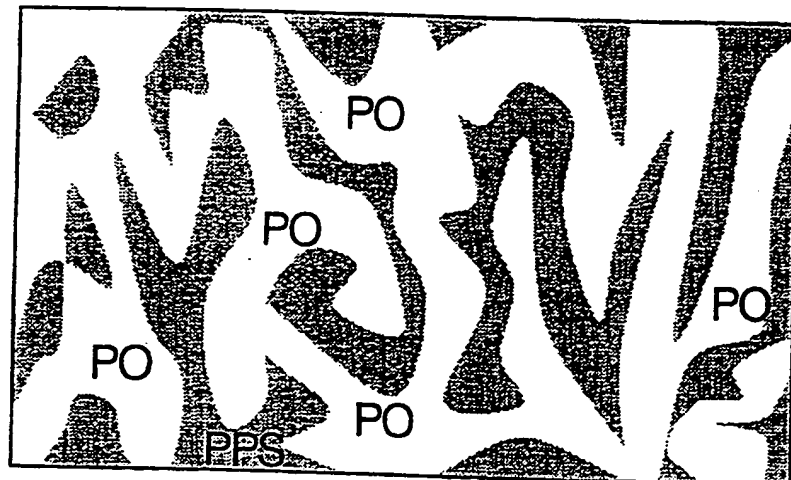
19. 共押出成形法で成形されたことを特徴とする請求の範囲第11~18項のいずれかに記載の積層構造体。

20. 共押出成形法を用いて多層チューブまたは多層ブロー中空成形体に成形されたことを特徴とする請求の範囲第11～19項のいずれかに記載の積層構造体。

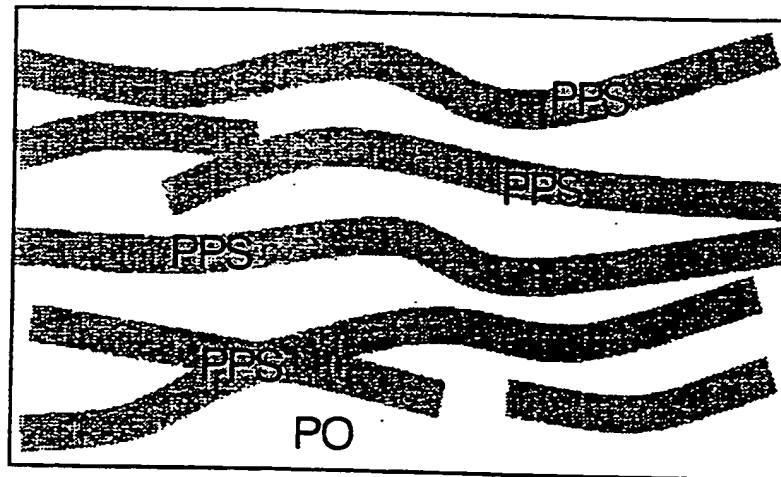
第1図



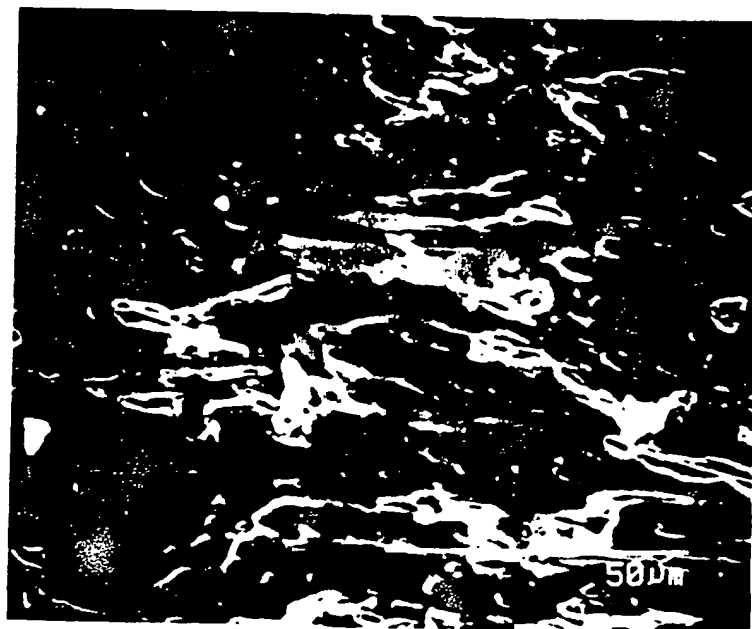
第2図



第3図



第4図



第5図



Best Available Copy